

Rec'd PCT/PTO 03 JUN 2005

PCT/JP03/15486

03.12.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 30 DEC 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月 3日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-350763  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2002-350763]

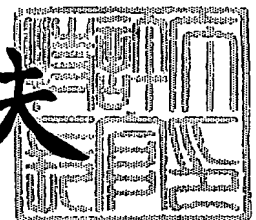
出願人 日産化学工業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3094326

【書類名】 特許願

【整理番号】 4453000

【提出日】 平成14年12月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01G 19/02  
C01G 25/02  
C01G 30/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日産化学工業株式会社機能材料研究所内

【氏名】 小山 欣也

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日産化学工業株式会社機能材料研究所内

【氏名】 浅田 根子

【特許出願人】

【識別番号】 000003986

【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

【代表者】 藤本 修一郎

【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005212

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性された酸化第二スズゾル及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて  $ZrO_2 : SnO_2$  として 0 : 1 ~ 0.50 : 1 の割合と 4 ~ 50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (A) を核としてその表面が、0.02 ~ 4.00 の  $M/Sb_2O_5$  のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) と 1 ~ 20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有  $Sb_2O_5$  コロイド粒子 (B) で被覆され、且つ (B) / (A) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01 ~ 0.50 の割合であり、そして 4.5 ~ 60 nm の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を含有するゾル。

【請求項 2】 コロイド粒子 (A) が酸化第二スズである請求項 1 に記載のゾル。

【請求項 3】 コロイド粒子 (A) が 0.05 : 1 ~ 0.50 : 1 の  $ZrO_2 : SnO_2$  重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である請求項 1 に記載のゾル。

【請求項 4】 下記 (a1) 工程、(b1) 工程、及び (c1) 工程：

(a1) 工程：4 ~ 50 nm の粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を  $SnO_2$  として 1 ~ 50 重量% の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、

(b1) 工程：上記 (a1) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02 ~ 4.00 の  $M/Sb_2O_5$  のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) と 1 ~ 20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有  $Sb_2O_5$  水性ゾルとを、その金属酸化物に換算した  $Sb_2O_5/SnO_2$  の重量割合で 0.01 ~ 0.50 に混合する工程、及び

(c1) 工程：(b1) 工程で得られた水性媒体を 20 ~ 300℃ で 0.1 ~ 50 時間熟成する工程、を含む請求項 1 又は請求項 2 に記載の変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルの製造方法。

【請求項5】 下記（a2）工程、（b2）工程、（c2）工程および（d2）工程：

（a2）工程：4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%の $\text{SnO}_2$ 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 $\text{ZrO}_2$ に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、

（b2）工程：（a2）工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）と1～20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 水性ゾルとを、 $\text{Sb}_2\text{O}_5/(\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、

（c2）工程：（b2）工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、及び、

（d2）工程：（c2）工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程、を含む請求項1又は請求項3に記載の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルの製造方法。

【請求項6】 下記（a3）工程、（b3）工程、及び（c3）工程：

（a3）工程：100～300℃の温度で水熱処理され、且つ4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%の $\text{SnO}_2$ 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、

（b3）工程：上記（a3）工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02～4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）と1～20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 水性ゾルとを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、及び

(c 3) 工程: (b 3) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程、を含む請求項1又は請求項2に記載の変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルの製造方法。

【請求項7】 下記(a 4) 工程、(b 4) 工程、(c 4) 工程および(d 4) 工程:

(a 4) 工程: 100~300℃の温度で水熱処理され、且つ4~50nmの粒子径と0.5~50重量%の $\text{SnO}_2$ 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 $\text{ZrO}_2$ に換算して0.5~50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05~0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60~100℃で、0.1~50時間加熱することにより、4~50nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、

(b 4) 工程: (a 4) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02~4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1~20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 水性ゾルとを、 $\text{Sb}_2\text{O}_5/(\text{SnO}_2+\text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、

(c 4) 工程: (b 4) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程、及び、

(d 4) 工程: (c 4) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程、を含む請求項1又は請求項3に記載の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化スズコロイドまたは酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイドの表面を、アルキルアミン含有 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ コロイド粒子で被覆することによ

って形成された、粒子径 4.5～60 nm の変成された酸化第二スズまたは変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウムのコロイド粒子のゾル及びその製造方法に関する。

#### 【0002】

本発明のゾルは、プラスチックレンズの表面に施されるハードコート剤の成分として、その他種々の用途に用いられる。

#### 【0003】

##### 【従来の技術】

近年多用されるようになってきたプラスチックレンズの表面を改良するために、この表面に適用されるハードコート剤の成分として、高い屈折率を有する金属酸化物のゾルが用いられている。

#### 【0004】

Al、Ti、Zr、Sn、Sb 等の金属酸化物の 1～300 nm 粒子を含有させたハードコート剤が記載されている（例えば、特許文献 1 を参照）。

#### 【0005】

酸化タングステン単独の安定なゾルは未だ知られていないが、珪酸塩の添加によって得られる  $WO_3 : SiO_2 : M_2O$ （但し、M はアルカリ金属原子又はアンモニウム基を表わす。）モル比が 4～15 : 2～5 : 1 であるゾルが提案されている（例えば、特許文献 2 を参照）。

#### 【0006】

Si : Sn のモル比が 2～1000 : 1 であるケイ酸－スズ酸複合ゾルが提案されている（例えば、特許文献 3 を参照）。

#### 【0007】

4～50 nm の粒子径を有する原子価 3、4 又は 5 の金属酸化物のコロイド粒子を核としてその表面が  $WO_3 / SnO_2$  重量比 0.5～100 であって粒子径 2～7 nm である酸化タングステン－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径 4.5～60 nm の変性金属酸化物コロイドからなり、そしてこれら全金属酸化物を 2～50 重量% 含む安定なゾルが提案されている（例えば、特許文献 4 を参照）。

## 【0008】

ZrO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>として0.02～1.0の重量比と4～50nmの粒子径を有するSnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合体コロイド粒子を核として、その表面を、0.5～100のWO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>重量比と2～7nmの粒子径を有するWO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>複合コロイド粒子で被覆した構造の粒子からなる変性されたSnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合体の安定なゾルが提案されている（例えば、特許文献5を参照）。

## 【0009】

2～60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子（A）を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物（B）で被覆して得られた粒子（C）を含有し、且つ（C）を金属酸化物に換算して2～50重量%の割合で含み、そして2～100nmの一次粒子径を有する安定な変性金属酸化物ゾルが開示されている。そして、核の金属酸化物はSnO<sub>2</sub>粒子、SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合コロイド粒子であり、被覆物にアルキルアミン含有Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子（M/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>モル比が0.02～4.00）であるゾルが開示されている（例えば、特許文献6を参照）。

## 【0010】

## 【特許文献1】

特公昭63-37142号公報（特許請求の範囲）

## 【特許文献2】

特開昭54-52686号公報（特許請求の範囲）

## 【特許文献3】

特公昭50-40119号公報（特許請求の範囲）

## 【特許文献4】

特開平3-217230号公報（特許請求の範囲）

## 【特許文献5】

特開平6-24746号公報（特許請求の範囲）

## 【特許文献6】

特開2001-122621（特許請求の範囲）

## 【0011】

**【発明が解決しようとする課題】**

従来の金属酸化物ゾル、特にカチオン性の金属酸化物ゾルをハードコート剤の成分として用いると、得られたハードコート剤の安定性が充分でないのみならず、このハードコート剤の硬化皮膜の透明性、密着性、耐候性等も充分でない。また  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  ゾルをハードコート剤成分として用いる場合には、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$  の屈折率が 1.65～1.70 程度であるから、レンズのプラスチック基材の屈折率が 1.6 以上のときには、もはやこの  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  ゾルでは硬化被膜の屈折率が充分に向上しない。

**【0012】**

上記特開昭 54-52686 号公報に記載の酸化タングステンのゾルは、タングステン酸塩の水溶液を脱陽イオン処理することにより得られるタングステン酸の水溶液に、珪酸塩を加えることにより得られているが、強酸性においてのみ安定であり、また、ハードコート剤の成分として用いる場合には、塗膜の屈折率を向上させる効果は小さい。

**【0013】**

上記特公昭 50-40119 号公報に記載のケイ酸-スズ酸複合ゾルは、ケイ酸アルカリとスズ酸アルカリの混合水溶液を脱陽イオン処理することにより得られているが、上記同様、やはりハードコート剤の成分として用いる場合には、塗膜の屈折率を向上させる効果は小さい。

**【0014】**

上記特開平 3-217230 号公報に記載の変性金属酸化物ゾルは屈折率が 1.7 以上で、安定であり、プラスチックレンズ用のハードコート剤の成分として用いることができ、要求されるハードコート膜の性能、例えば耐擦傷性、透明性、密着性、耐水性、耐候性などの性能をほぼ満足する事ができる。

**【0015】**

上記特開平 6-24746 号公報に記載の変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウムゾルは屈折率が 1.7 以上で、安定であり、プラスチックレンズ用のハードコート剤の成分として用いることができ、要求されるハードコート膜の性能、例えば耐擦傷性、透明性、密着性などの性能をほぼ満足する事ができる。



## 【0016】

本願発明は特開平3-217230号公報や特開平6-24746号公報に記載された変成金属酸化物をハードコート膜にした際の状態、例えば耐擦傷性、透明性、密着性、耐水性、耐候性などについてさらに向上させるためのゾルであって幅広いpH領域で安定な変成された酸化第二スズまたは変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの安定なゾルを提供し、プラスチックレンズ表面に施されるハードコート膜の性能向上成分として、そのハードコート用塗料に混合して用いることができる金属酸化物ゾルを提供することにある。

## 【0017】

## 【課題を解決するための手段】

本願発明は第1観点として、酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて $ZrO_2 : SnO_2$ として0:1~0.50:1の割合と4~50nmの粒子径を有するコロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.02~4.00のM/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1~20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>コロイド粒子(B)で被覆され、且つ(B)/ (A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01~0.50の割合であり、そして4.5~60nmの粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を含有するゾル、

第2観点として、コロイド粒子(A)が酸化第二スズである第1観点に記載のゾル、

第3観点として、コロイド粒子(A)が0.05:1~0.50:1の $ZrO_2 : SnO_2$ 重量比を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子である第1観点に記載のゾル、

第4観点として、下記(a1)工程、(b1)工程、及び(c1)工程:

(a1)工程: 4~50nmの粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を $SnO_2$ として1~50重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、

(b1)工程: 上記(a1)工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02

～4.00の $M/Sb_2O_5$ のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 $Sb_2O_5$ 水性ゾルとを、その金属酸化物に換算した $Sb_2O_5/SnO_2$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、及び

（c1）工程：（b1）工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、を含む第1観点又は第2観点に記載の変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルの製造方法、

第5観点として、下記（a2）工程、（b2）工程、（c2）工程および（d2）工程：

（a2）工程：4～50nmの粒子径と0.5～50重量%の $SnO_2$ 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 $ZrO_2$ に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $ZrO_2/SnO_2$ として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50nmの粒子径を有する酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、

（b2）工程：（a2）工程で得られた酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00の $M/Sb_2O_5$ のモル比（ただしMはアミン分子を示す。）と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 $Sb_2O_5$ 水性ゾルとを、 $Sb_2O_5/(SnO_2+ZrO_2)$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、

（c2）工程：（b2）工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、及び、

（d2）工程：（c2）工程で得られた変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程、を含む第1観点又は第3観点に記載の変成された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルの製造方法、

第6観点として、下記（a3）工程、（b3）工程、及び（c3）工程：

（a3）工程：100～300℃の温度で水熱処理され、且つ4～50nmの粒

子径と 0.5～50 重量%の  $\text{SnO}_2$  濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、

(b3) 工程: 上記 (a3) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02～4.00 の  $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$  のモル比 (ただし  $\text{M}$  はアミン分子を示す。) と 1～20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  水性ゾルとを、その金属酸化物に換算した  $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$  の重量割合で 0.01～0.50 に混合する工程、及び

(c3) 工程: (b3) 工程で得られた水性媒体を 20～300℃ で 0.1～50 時間熟成する工程、を含む第 1 観点又は第 2 観点に記載の変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルの製造方法、及び

第 7 観点として、下記 (a4) 工程、(b4) 工程、(c4) 工程および (d4) 工程:

(a4) 工程: 100～300℃ の温度で水熱処理され、且つ 4～50 nm の粒子径と 0.5～50 重量%の  $\text{SnO}_2$  濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 $\text{ZrO}_2$  に換算して 0.5～50 重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$  として 0.05～0.50 の重量比に混合し、得られた混合液を 60～100℃ で、0.1～50 時間加熱することにより、4～50 nm の粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、

(b4) 工程: (a4) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00 の  $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$  のモル比 (ただし  $\text{M}$  はアミン分子を示す。) と 1～20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  水性ゾルとを、 $\text{Sb}_2\text{O}_5/(\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$  の重量割合で 0.01～0.50 に混合する工程、

(c4) 工程: (b4) 工程で得られた水性媒体を 20～300℃ で 0.1～50 時間熟成する工程、及び、

(d4) 工程: (c4) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程、を含む第 1 観点又は第 3 観点に記載の変成され

た酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルの製造方法である。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

本願発明は、酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて  $ZrO_2 : SnO_2$  として 0 : 1 ~ 0.50 : 1 の割合と 4 ~ 50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (A) を核としてその表面が、0.02 ~ 4.00 の  $M/Sb_2O_5$  のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) と 1 ~ 20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有  $Sb_2O_5$  コロイド粒子 (B) で被覆され、且つ (B) / (A) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01 ~ 0.50 の割合であり、そして 4.5 ~ 60 nm の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を含有するゾルである。

#### 【0019】

上記ゾル中の粒子径は電子顕微鏡観察による粒子径で表される。

#### 【0020】

本願発明のゾルの製造に用いられる核粒子としての酸化第二スズコロイド粒子は公知の方法、例えばイオン交換法、解膠法、加水分解法、反応法等と呼ばれる方法により、約 4 ~ 50 nm 程度の粒子径を有するコロイド粒子のゾルの形態で容易につくることができる。

#### 【0021】

上記イオン交換法の例としては、スズ酸ナトリウムのようなスズ酸塩を水素型陽イオン交換樹脂で処理する方法、或いは上記塩化第二スズ、硝酸第二スズのような第二スズ塩を水酸基型陰イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。上記解膠法の例としては、第二スズ塩を塩基で中和するか、或いはスズ酸を塩酸で中和させることにより得られる水酸化第二スズゲルを洗浄した後、酸又は塩基で解膠する方法が挙げられる。上記加水分解法の例としては、スズアルコキシドを加水分解する方法、或いは塩基性塩化第二スズ塩基性塩を加熱下加水分解した後、不要の酸を除去する方法が挙げられる。上記反応法の例としては、金属スズ粉末

と酸とを反応させる方法が挙げられる。

#### 【0022】

上記の方法で製造された酸化第二スズ水性ゾルは、そのまま使用する事も出来るが、100～300℃の温度で水熱処理した後に使用することもできる。

#### 【0023】

水熱処理は例えばオートクレーブに上記の酸化第二スズ水性ゾルを入れ、100～300℃の温度で、0.1～200時間の処理が施される。

#### 【0024】

これら酸化第二スズゾルの媒体は、水、親水性有機溶媒のいずれでもよいが、媒体が水である水性ゾルが好ましい。また、ゾルのpHとしては、ゾルを安定ならしめる値がよく、通常、0.2～11.5程度がよい。本発明の目的が達成される限り、酸化第二スズゾルには、任意の成分、例えば、ゾルの安定化のためのアルカリ性物質、酸性物質、オキシカルボン酸等が含まれていてもよい。用いられる酸化第二スズゾルの濃度としては、酸化第二スズとして0.5～50重量%程度であるが、この濃度は低い方がよく、好ましくは1～30重量%である。

#### 【0025】

本願発明のゾルの製造に用いられる核粒子としての酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合ゾルは、上記酸化第二スズゾルにオキシジルコニウム塩をZrO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>重量比が0.05～0.5になるように5～100℃で0.5～3時間混合し、次いでこれを60～100℃、0.1～50時間加熱する工程により得ることができる。

#### 【0026】

ここで用いる酸化第二スズゾルは予め水熱処理を施したゾル、又は水熱処理を施さないゾルのいずれも使用することができる。

#### 【0027】

用いるオキシジルコニウム塩としては、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウムなどのオキシ有機酸ジルコニウム、オキシ炭酸ジルコニウム等がある。これらのオキシジルコニウム塩は固体又は水溶液として用いることができるが、ZrO<sub>2</sub>として0.5

～50重量%、好ましくは0.5～30重量%程度の水溶液として用いるのが好ましい。オキシ炭酸ジルコニルのように、水に不溶の塩でも酸化第二スズが酸性ゾルの場合は使用することが可能である。

#### 【0028】

酸化第二スズゾルは特にアミンなどの有機塩基で安定化されたアルカリ性のゾルを用いるのが特に好ましく、オキシジルコニウム塩との混合は5～100℃、好ましくは室温（20℃）～60℃が好ましい。そしてこの混合は攪拌下で酸化第二スズゾルにオキシジルコニウム塩を加えても、オキシジルコニウム塩水溶液に酸化第二スズゾルを加えてもよいが、後者の方が好ましい。この混合は充分行われる必要があり、0.5～3時間が好ましい。

#### 【0029】

本願発明の被覆ゾルとして用いられるアルキルアミン含有五酸化アンチモンコロイドは下記に示す方法（酸化法、酸分解法等）で得ることができる。酸分解法の例としてはアンチモン酸アルカリを無機酸と反応させた後にアミンで解膠する方法（特開昭60-41536号、特開昭61-227918号、特開2001-123115号）、酸化法の例とアミンやアルカリ金属の共存下で三酸化アンチモンを過酸化水素で酸化する方法（特公昭57-11848号、特開昭59-232921号）や三酸化アンチモンを過酸化水素で酸化した後、アミンやアルカリ金属を添加する方法で得ることができる。

#### 【0030】

上記のアミン含有五酸化アンチモンコロイドのアミンの例としてはアンモニウム、第四級アンモニウム又は水溶性のアミンが挙げられる。これらの好ましい例としてはイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*n*-プロピルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等の第4級アンモニウムが挙げられる。特にジイソプロピルアミンおよびジイソブチルアミンが好ましい。上記、アミン含有五酸化アンチモンコロイド中のアルカリ成分と五酸化アンチモンのモル比はM/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が0.02～4.00が好ましく

、これより少ないと得られたコロイドの安定性が乏しくなり、また多すぎるとこのようなゾルを用いて得られる乾燥塗膜の耐水性が低くなり実用上好ましくない。

#### 【0031】

アミン含有五酸化アンチモンコロイド粒子は、微小な五酸化アンチモンのコロイド粒子であり、その粒子径は電子顕微鏡観察によりオリゴマーまたは一次粒子径が1～20 nm程度であった。アミン成分としてジイソプロピルアミン等のアルキルアミン塩が好ましく、アミン/ $\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比は0.02～4.00である。

#### 【0032】

上記の被覆物には、アミン含有五酸化アンチモンコロイド粒子に、更にアルキルアミン含有シリカ粒子を加える事が出来る。

#### 【0033】

本発明によるアミン含有 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ コロイドによって表面が被覆された変成された酸化第二スズまたは変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子はゾル中で負に帯電している。

#### 【0034】

上記酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子は陽に帯電しており、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ コロイドは負に帯電している。従って、混合によりこの陽に帯電している酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子の周りに負に帯電している $\text{Sb}_2\text{O}_5$ のコロイドが電氣的に引き寄せられ、そして陽帯電のコロイド粒子表面上に化学結合によって $\text{Sb}_2\text{O}_5$ のコロイドが結合し、この陽帯電の粒子を核としてその表面を負に帯電した $\text{Sb}_2\text{O}_5$ が覆ってしまうことによって、変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子が生成したものと考えられる。

#### 【0035】

けれども、核ゾルとしての粒子径4～50 nmの酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド粒子と、被覆ゾルとしてのアミン含有 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ コロイドとを混合するときに、核ゾルの金属酸化物( $\text{SnO}_2$ 又は $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ )100重量部に対し、被覆ゾルの金属酸化物が1重量部より少ないと、安定なゾルが得

られない。このことは、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ のコロイドの量が不足するときには、この複合体のコロイド粒子による酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子を核とするその表面の被覆が不十分となり、生成コロイド粒子の凝集が起こり易く、生成ゾルを不安定ならしめるものと考えられる。従って、混合すべき $\text{Sb}_2\text{O}_5$ コロイド粒子の量は、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子の全表面を覆う量より少なくてもよいが、安定な変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾルを生成せしめるに必要な最小量以上の量である。この表面被覆に用いられる量を越える量の $\text{Sb}_2\text{O}_5$ コロイド粒子が上記混合に用いられたときには、得られたゾルは、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ コロイドのゾルと、生じた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾルの安定な混合ゾルに過ぎない。

#### 【0036】

好ましくは、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子をその表面被覆によって変性するには、用いられる $\text{Sb}_2\text{O}_5$ のコロイドの量は、核ゾルの金属酸化物( $\text{SnO}_2$ 又は $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ )100重量部に対し、被覆ゾル中の金属酸化物として50重量部以下がよい。

#### 【0037】

本願発明では核に酸化第二スズを用いる場合は、(a1)工程: 4~50nmの粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子を $\text{SnO}_2$ として1~50重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、(b1)工程: 上記(a1)工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02~4.00のM/ $\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1~20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 水性ゾルとを、その金属酸化物に換算した $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、(c1)工程: (b1)工程で得られた水性媒体を20~300℃で、0.1~50時間熟成する工程、から変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。この(c3)工程で得られたゾルは、(a1)工程の酸化第二スズゾルがアニオンを含有している場合には(d1)工程を追加することが出来る。即ち、(d1)工程: (c3)工程で得られた変性された酸化第二スズ水性ゾルを陰イオ



ン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去し、その後20～300℃で0.1～50時間熟成する工程を追加して変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズコロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.02～4.00のM/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1～20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>コロイド粒子(B)で被覆され、且つ(B)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60 nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子を含有するゾルである。

### 【0038】

また、本願発明では核に酸化第二スズと酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を用いる場合は、(a2)工程: 4～50 nmの粒子径と0.5～50重量%のSnO<sub>2</sub>濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、ZrO<sub>2</sub>に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、ZrO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50 nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、(b2)工程: (a2)工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00のM/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1～20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>水性ゾルとを、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/(SnO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>)の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c2)工程: (b2)工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、及び(d2)工程: (c2)工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させ、その後20～300℃で0.1～50時間熟成して変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、酸化物が重量に基づいてZrO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub>として0.05:1～0.50:1の割合と4～50 n

mの粒子径を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子 (A) を核としてその表面が、0.02~4.00のM/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比 (ただしMはアミン分子を示す。) と1~20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>コロイド粒子 (B) で被覆され、且つ (B) / (A) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01~0.50の割合であり、そして4.5~60 nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子を含有するゾルである。

### 【0039】

上記の製造方法はオートクレーブを用いて加圧下で行うことも出来る。

即ち、核にオートクレーブ処理された酸化第二スズゾルを用いる方法では、(a3) 工程: 100~300℃の温度で水熱処理され、且つ4~50 nmの粒子径と0.5~50重量%のSnO<sub>2</sub>濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルを調整する工程、(b3) 工程: 上記(a3) 工程で得られた酸化第二スズ水性ゾルと、0.02~4.00のM/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比 (ただしMはアミン分子を示す。) と1~20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>水性ゾルとを、その金属酸化物に換算したSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SnO<sub>2</sub>の重量割合で0.01~0.50に混合する工程、(c3) 工程: (b3) 工程で得られた水性媒体を20~300℃で0.1~50時間熟成する工程から変性された酸化第二スズ水性ゾルが得られる。この(c3) 工程で得られたゾルは、(a3) 工程の酸化第二スズゾルがアニオンを含有している場合には(d3) 工程を追加することが出来る。即ち、(d3) 工程: (c3) 工程で得られた変性された酸化第二スズ水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去し、その後20~300℃で0.1~50時間熟成する工程を追加して変性された酸化第二スズコロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、4~50 nmの粒子径を有する酸化第二スズコロイド粒子 (A) を核としてその表面が、0.02~4.00のM/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比 (ただしMはアミン分子を示す。) と1~20 nmの粒子径を有するアルキルアミン含有Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>コロイド粒子 (B) で被覆され、且つ (B) / (A) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.0

1～0.50の割合であり、そして4.5～60nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子を含有するゾルである。

#### 【0040】

また、核にオートクレーブ処理された酸化第二スズゾルと、酸化ジルコニウムとの複合体粒子からなる水性ゾルを用いる方法では、(a4)工程: 100～300℃の温度で水熱処理され、且つ4～50nmの粒子径と0.5～50重量%の $\text{SnO}_2$ 濃度を有する酸化第二スズ水性ゾルと、 $\text{ZrO}_2$ に換算して0.5～50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.05～0.50の重量比に混合し、得られた混合液を60～100℃で、0.1～50時間加熱することにより、4～50nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを調整する工程、(b4)工程: (a4)工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと、0.02～4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 水性ゾルとを、 $\text{Sb}_2\text{O}_5/(\text{SnO}_2+\text{ZrO}_2)$ の重量割合で0.01～0.50に混合する工程、(c4)工程: (b4)工程で得られた水性媒体を20～300℃で0.1～50時間熟成する工程、及び(d4)工程: (c4)工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させ、その後20～300℃で0.1～50時間熟成して変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルが得られる。100℃以上の熟成はオートクレーブを用いて行うことが出来る。このゾルは、酸化物が重量に基づいて $\text{ZrO}_2:\text{SnO}_2$ として0.05:1～0.50:1の割合と4～50nmの粒子径を有する酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.02～4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)と1～20nmの粒子径を有するアルキルアミン含有 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ コロイド粒子(B)で被覆され、且つ(B)/(A)の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて0.01～0.50の割合であり、そして4.5～60nmの粒子径を有する変性された酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体コロイド粒子を含有するゾルである。

## 【0041】

本願発明のゾルを得る製造方法は、核に用いる粒子が酸化第二スズである場合と、酸化第二スズと酸化ジルコニウム複合体ゾルを用いる場合がある。前者はルチル型の結晶構造を有し、また、それらゾルをコーティング組成物として基材に塗布し焼成したものは高い屈折率（塗膜から算出した屈折率が1.7～1.8）及び優れた透明性を有する。また、後者は、前者の性能に加え、酸化ジルコニウムを複合化することで優れた耐候（光）性能を有する。

## 【0042】

また、上記のそれぞれのゾルは酸化第二スズをオートクレーブ処理しない場合と、オートクレーブ処理する場合がある。後者は、前者の優れた性能を有しつつ、それらゾルをコーティング組成物として基材に塗布し焼成した塗膜は高い屈折率（塗膜から算出した屈折率が1.8～1.92）を有する。

## 【0043】

上記の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子は、電子顕微鏡によって観察することができ、ほぼ4.5～60nmの粒子径を有する。上記混合によって得られたゾルはpHがほぼ1～9を有しているが、改質のために用いたオキシジルコニウム塩に由来するCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>などのアニオンを多く含有しているために、コロイド粒子はミクロ凝集を起こしており、ゾルの透明性が低くなっている。

## 【0044】

上記混合によって得られたゾル中のアニオンを（d）工程の陰イオンを除去することにより、pH3～11.5で、透明性の良い、安定な変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾルを得ることができる。

## 【0045】

（d）工程の陰イオン除去は上記混合によって得られたゾルを水酸基型陰イオン交換樹脂で100℃以下、好ましくは室温（20℃）～60℃位の温度で処理することにより得られる。水酸基型陰イオン交換樹脂は市販品を用いることができるが、アンバーライト410のような強塩基型のものが好ましい。

## 【0046】

(d) 工程の水酸基型陰イオン交換樹脂による処理は、(c) 工程での混合によって得られたゾルの金属酸化物濃度が 1 ~ 10 重量%で行うのが特に好ましい。

#### 【0047】

水熱処理（オートクレーブ処理）を施さない酸化第二スズゾルを原料に用いる（a1 ~ d1）の製造方法、及び（a2 ~ d2）の製造方法では、それらの（c）工程で 20 ~ 100℃の温度で 0.1 ~ 200 時間の熟成を行う事もできるが、100 ~ 300℃の水熱処理を 0.1 ~ 200 時間施すことも可能である。また、水熱処理（オートクレーブ処理）を施した酸化第二スズゾルを原料に用いる（a3 ~ d3）の製造方法、及び（a4 ~ d4）の製造方法では、それらの（c）工程で 20 ~ 100℃の温度で 0.1 ~ 200 時間の熟成を行う事もできるが、100 ~ 300℃の水熱処理を 0.1 ~ 200 時間施すことも可能である。

#### 【0048】

本発明による変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの好ましい水性複合ゾルは、pH 3 ~ 11.5 を有し、pH が 3 より低いとそのようなゾルは不安定となり易い。また、この pH が 11.5 を越えると、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子を覆っている  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  コロイドが液中に溶解し易い。更に変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド粒子のゾル中の全金属酸化物の合計濃度が 60 重量%を越えるときにも、このようなゾルは不安定となり易い。工業製品として好ましい濃度は 10 ~ 50 重量%程度である。

#### 【0049】

本発明の変性金属酸化物ゾルは、本願発明の目的が達成される限り、他の任意の成分を含有することができる。特にオキシカルボン酸類を全金属酸化物の合計量に対し約 30 重量%以下に含有させると分散性等の性能が更に改良されたコロイドが得られる。用いられるオキシカルボン酸の例としては、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、グリコール等が挙げられる。また、アルカリ成分を含有する事ができ、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs 等のアルカリ金属水酸化物、 $\text{NH}_4$ 、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n

ープロピルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；  
ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等  
のアルカノールアミンである。これらは2種以上を混合して含有することができる。  
また上記の酸性成分と併用することができる。これらを全金属酸化物の合計  
量に対し約30重量%以下に含有させることができる。

#### 【0050】

ゾル濃度を更に高めたいときには、最大約50重量%まで常法、例えば蒸発法  
、限外濾過法等により濃縮することができる。またこのゾルのpHを調整したい  
時には、濃縮後に、前記アルカリ金属、有機塩基（アミン）、オキシカルボン酸  
等をゾルに加えることによって行うことができる。特に、金属酸化物の合計濃度  
が10～40重量%であるゾルは実用的に好ましい。濃縮法として限外濾過法を  
用いると、ゾル中に共存しているポリアニオン、極微小粒子等が水と一緒に限外  
濾過膜を通過するので、ゾルの不安定化の原因であるこれらポリアニオン、極微  
小粒子等をゾルから除去することができる。

#### 【0051】

上記混合によって得られた変性された金属酸化物コロイドが水性ゾルである  
ときは、この水性ゾルの水媒体を親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾ  
ルが得られる。この置換は、蒸留法、限外濾過法等通常の方法により行うことが  
できる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール  
、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N，N  
'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N-メチル-2-ピロリドン等の  
環状アミド類；エチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類等が挙  
げられる。

#### 【0052】

##### 【実施例】

##### 核ゾルの調整

##### A-1 酸化第二スズゾルの製造

35%塩酸41kgと純水110kgを0.5m<sup>3</sup>のGL反応槽にとり、攪拌  
しながらこれを70℃まで加温した後、冷却しながら35%過酸化水素水185

kgと金属スズ粉末（山石金属製、AT-SnNO<sub>2</sub>00N、SnO<sub>2</sub>として99.7%を含有する。）90kgの添加を交互に18回分割して行った。過酸化水素水と金属スズの添加は始めに35%過酸化水素水10kgを、次いで金属スズを5kgを徐々に加え、反応が終了するのを待って（10～15分）過酸化水素と金属スズの添加を繰り返す方法で行った。反応は反応熱のため金属スズの添加により90～95℃になった。したがって反応温度は70～95℃であった。過酸化水素と金属スズの比はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Snモル比は2.5であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は4.5時間であった。添加終了後、液温を90～95℃に保ちながら0.5時間熟成を行った。反応時のSn/Cl当量比は1.92であった。

#### 【0053】

熟成終了後、攪拌を止め冷却し、一晚静置した。静置により、酸化スズコロイド凝集体は沈降し、上澄み層と沈降層に2層分離した。上澄み液は透明でほとんどコロイド色を呈していなかった。上澄み液を傾斜法にて除去した。上澄み液の重量は205kgであった。残った酸化スズコロイド凝集体スラリーに水125kgを添加し、30℃で4時間攪拌することにより酸化スズコロイド凝集体は解膠し、酸化スズゾルとなった。

#### 【0054】

得られた酸化スズゾルは340kgであった。このゾルは淡黄色な透明性のあるゾルであった。酸化スズコロイドの粒子径は電子顕微鏡では10nm以下であった。なお、室温1年以上放置しても安定であった。

#### 【0055】

この淡黄色の酸化第二スズゾル322kgを水2118kgに分散させた後、これにイソプロピルアミン2.42kgを加え、80～85℃で3時間加熱熟成を行った。冷却後、この液を水酸基型陰イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、アルカリ性の酸化第二水性ゾル2175kgを得た。このゾルは、安定であり、コロイド色を呈しているが、透明性が非常に高く、比重1.032、pH10.01、SnO<sub>2</sub>含量4.14重量%、イソプロピルアミン含量0.11重量%であった。

## 【0056】

## A-2 酸化第二スズゾルの製造

しゅう酸 ( $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 37.5 kg を純水 220 kg に溶解し、これを 0.5 m<sup>3</sup> の GL ベッセルにとり、攪拌下しながら 70℃ まで加温した後、35% 過酸化水素水 150 kg と金属スズ粉末 (山石金属製、AT-Sn NO200N、 $\text{SnO}_2$  として 99.7% を含有する。) 75 kg を添加した。過酸化水素水と金属スズの添加は交互に 15 回分割で行った。始めに 35% 過酸化水素水 10 kg を、次いで金属スズ 5 kg を添加した。反応が終了するのを待って (10~15 分) この操作を繰り返した。

## 【0057】

添加に要した時間は 2.5 時間で添加終了後、液温を 90℃ に保ちながら 1 時間加熱し反応を終了させた。過酸化水素と金属スズの比は  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$  モル比は 2.44 であった。得られた酸化スズゾルの収量は 352 kg で比重が 1.22、pH 1.49、 $\text{SnO}_2$  は 26.1 重量%、仕込みからのしゅう酸濃度 7.6 重量%、 $(\text{COOH})_2/\text{SnO}_2$  モル比は 0.47 であった。得られたゾルはチクソ性を有するが塩酸水溶液を使用したときよりチクソ性が小さいものであった。

## 【0058】

酸化スズコロイドの粒子径は電子顕微鏡では 10~15 nm で球状の分散性の良い粒子であった。このゾルは放置によりやや増粘傾向を示したが、室温 6 ヶ月放置ではゲル化はみとめられず安定であった。

## 【0059】

この淡黄色の酸化第二スズゾル 230 kg を水 1100 kg に分散させた後、これにイソプロピルアミン 3.0 kg を加え、ついで、この液を水酸基型陰イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、アルカリ性とした後、このゾルを 90℃ で加熱熟成し、再度陰イオン交換樹脂を充填したカラムを通すことでアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾルを 1431 kg 得た。得られたゾルは安定で透明性が非常に高く、比重 1.034、pH 11.33、 $\text{SnO}_2$  含量 4.04 重量%、イソプロピルアミン含量 0.21 重量% の酸化第二スズゾルであった。



### A-3 オートクレープ処理による酸化第二スズゾルの製造

A-1 で得られたアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾルを 2300 g をオートクレープにて 140℃ で 5 時間加熱熟成を行った。

### A-4 オートクレープ処理による酸化第二スズゾルの製造

A-2 で得られたアルカリ性酸化第二スズゾルを 800 kg をオートクレープにて 140℃ で 5 時間加熱熟成を行った。

## B. 被覆物の調製

### B-1 アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドの調整

500 ミリリットルの 4 つ口フラスコに三酸化アンチモン（広東三国製、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  として 99.5% を含有する。）を 52.6 g、純水 444 g およびジイソプロピルアミン 40.2 g を添加し、スターラー攪拌下で 70℃ に昇温後、35% 過酸化水素水を 53 g 徐々に添加した。反応終了後、ガラス濾紙（ADVANTEC 製、GA-100）にて濾過した。濃度は  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  として 9.8 重量%、ジイソプロピルアミンとして 6.8 重量%、ジイソプロピルアミン/ $\text{Sb}_2\text{O}_5$  のモル比は 2.2、透過型電子顕微鏡による観測で一次粒子径は、1~10 nm であった。

### 【0060】

### B-2 アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドの調整

100 リットルのベッセルに三酸化アンチモン（広東三国製、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  として 99.5% を含有する。）を 12.5 kg、純水 66.0 kg および水酸化カリウム（KOH として 95% を含有する。）12.5 kg を添加し、攪拌下で、35% 過酸化水素を 8.4 kg 徐々に添加した。得られたアンチモン酸カリウム水溶液は  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  として 15.25 重量%、水酸化カリウムとして 5.36 重量%、 $\text{K}_2\text{O}/\text{Sb}_2\text{O}_5$  のモル比は 1.0 であった。

### 【0061】

得られたアンチモン酸カリウムの水溶液を 2.5 重量% に希釈し、水素型陽イオン交換樹脂を充填したカラムに通液した。イオン交換後のアンチモン酸の溶液にジイソプロピルアミンを攪拌下で 6.6 kg 添加し、アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド溶液を得た。濃度は  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  として 1.8 重量%、ジイソ

プロピルアミンとして 1.2 重量%、ジイソプロピルアミン/ $\text{Sb}_2\text{O}_5$  のモル比は 1.69、透過型電子顕微鏡による観測で一次粒子径は、1~10 nm であった。

#### 【0062】

##### 実施例 1

A-1 で得た水性ゾル 1207.7 g ( $\text{SnO}_2$  として 50 g を含有する。) に B-1 で調整したアミン成分含有五酸化アンチモンコロイドを 51.0 g を攪拌下で添加し、その金属酸化物に換算した (B) / (A) の重量割合で 0.1 に混合した後 90℃ で 3 時間加熱熟成した。

#### 【0063】

得られた変性された酸化第二スズ水性ゾル (希薄液) を分画分子量 5 万の限外ろ過膜の濾過装置により室温で濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾルを 270 g 得た。このゾルは比重 1.220、pH 7.90、粘度 2.3 c.p.、金属酸化物に換算した濃度は 20.3 重量% で安定であった。

#### 【0064】

上記高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル 246 g をロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 30℃ 以下でメタノール 9 リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル 159 g を得た。このゾルは比重 1.092、pH 7.70 (水との等重量混合物)、粘度 2.3 c.p.、金属酸化物に換算した濃度は 30 重量%、水分 0.65 重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は 5~15 nm であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は 1.76 であった。

#### 【0065】

##### 実施例 2

金属酸化物に換算した (B) / (A) の重量割合が 0.1 に混合される様に、実施例 1 の B-1 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド 51 g を、B-2 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド 277.8 g に変更し

た以外は実施例 1 と同様に行った。

#### 【0 0 6 6】

得られた変性された高濃度の酸化第二スズ水性ゾルは比重 1. 2 1 8、p H 8. 8 0、粘度 2. 8 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は 2 0. 4 重量%で安定であった。

上記の高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル 2 4 5 g をロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 3 0 ℃以下でメタノール 1 0 リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル 1 6 2 g を得た。このゾルは比重 1. 0 9 3、p H 8. 3 4（水との等重量混合物）、粘度 1. 8 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は 3 0 重量%、水分 0. 8 1 重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は 5 ~ 1 5 n m であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は 1. 7 6 であった。

#### 【0 0 6 7】

##### 実施例 3

金属酸化物に換算した (B) / (A) の重量割合が 0. 1 に混合される様に、実施例 1 の A - 1 成分の酸化第二スズコロイドを A - 3 成分の酸化第二スズコロイド 1 2 0 7. 7 g に、B - 1 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドを、B - 2 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド 2 7 7. 8 g に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。

#### 【0 0 6 8】

得られた変性された高濃度の酸化第二スズ水性ゾルは比重 1. 2 2 0、p H 8. 5 1、粘度 2. 4 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は 2 1. 2 重量%で安定であった。

#### 【0 0 6 9】

上記の高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル 2 3 6 g をロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 3 0 ℃以下でメタノール 8 リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された

酸化第二スズメタノールゾル 160 g を得た。このゾルは比重 1.092、pH 8.0（水との等重量混合物）、粘度 1.2 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は 30 重量%、水分 0.75 量%、電子顕微鏡観察による粒子径は 5~15 nm であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は 1.87 であった。

#### 【0070】

##### 実施例 4

金属酸化物に換算した (B) / (A) の重量割合が 0.1 に混合される様に、実施例 1 の A-1 成分の酸化第二スズコロイドを A-4 成分の酸化第二スズコロイド 1237.7 g に、B-1 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイドを、B-2 成分のアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド 277.8 g に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。

#### 【0071】

得られた変性された高濃度の酸化第二スズ水性ゾルは比重 1.226、pH 7.92、粘度 3.1 c. p.、金属酸化物に換算した濃度は 22.0 重量%で安定であった。

#### 【0072】

上記の高濃度の変性された酸化第二スズ水性ゾル 227 g をロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 30℃以下でメタノール 9 リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズメタノールゾル 160 g を得た。このゾルは比重 1.084、pH 8.0（水との等重量混合物）、粘度 1.1 c p、金属酸化物に換算した濃度は 30 重量%、水分 0.68 重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は 5~15 nm であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は 1.92 であった。

#### 【0073】

##### 実施例 5

(a) 工程: オキシ塩化ジルコニウム ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) を純水で溶解したオキシ塩化ジルコニウム水溶液 ( $ZrO_2$  に換算して 17.68 重量% を含有する。) 9.16 kg ( $ZrO_2$  に換算して 1.62 kg を含有する。) に純水を攪拌下に 500 kg 添加、さらに 35% 塩酸 0.40 kg 添加し、ついで A-2 で作成したアルカリ性酸化第二スズ水性ゾルを 270 kg ( $SnO_2$  として 10.8 kg を含有する。) 添加し、攪拌を 10 分間続行した。混合液は  $ZrO_2/SnO_2$  重量比 0.15、でコロイド色を呈する透明性の良好なゾルであった。調製した混合液を攪拌下に、95℃で 5 時間加熱処理を行い、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを 779.2 kg を得た。このゾルは  $SnO_2$  として 1.38 重量%、 $ZrO_2$  として 0.21 重量%、 $SnO_2 + ZrO_2$  として 1.59 重量% であった。

(b) 工程: B-2 で得られたアミン含有五酸化アンチモンのコロイド水溶液 8.83 kg ( $Sb_2O_5$  に換算して 1.24 kg を含有する。) に、攪拌下に (a) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体ゾル 779.2 kg を、 $Sb_2O_5/(SnO_2 + ZrO_2) = 0.1$  の割合で徐々に添加混合した。

(c) 工程: 20~30℃で 1 時間の攪拌を行った。

(d) 工程: (c) 工程で得られた混合ゾル様スラリーを水酸基型陰イオン交換樹脂が充填されたカラムに通液することにより、ゾル中に含まれる陰イオン ( $Cl^-$ ) を除去した。ついで 90~95℃で 2~3 時間加熱熟成することで変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを得たこのゾルは比重 1.011、粘度 2.9 c. p.、pH 10.58 で透明性の良好なゾルであった。

#### 【0074】

得られた変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル (希薄液) を分画分子量 10 万の限外ろ過膜のろ過装置により濃縮し、高濃度の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体の水性ゾルを 64.7 kg を得た。このゾルは比重 1.233、粘度 4.8 c. p.、pH 9.75、全金属酸化物濃度 22.1 重量% で安定であった。

#### 【0075】

上記高濃度の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体の水性ゾル 50 kg をロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 30℃以下でメタノール 1200 kg を徐々に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体のメタノールゾル 30.8 kg を得た。このゾルをろ過濃度調整することで得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体のメタノールゾルは比重 1.086、粘度 3.2 c. p.、pH 8.81（水との等重量混合物）、金属酸化物に換算した濃度は 30.4 重量%、水分 0.37 重量%であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。また、このゾルの屈折率は 1.87 であった。

### 【0076】

#### 実施例 6

(a) 工程：オキシ塩化ジルコニウム ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) を純水で溶解したオキシ塩化ジルコニウム水溶液 ( $ZrO_2$  に換算して 17.68 重量%を含有する。) 13.6 kg ( $ZrO_2$  に換算して 2.4 kg を含有する。) に純水を攪拌下で 500 kg 添加し、更に 35% 塩酸 0.59 kg 添加し、ついで A-4 で作成したアルカリ性酸化第二スズ水性ゾルを 396 kg ( $SnO_2$  として 16.0 kg を含有する。) 添加し、攪拌を 10 分間続行した。混合液は  $ZrO_2$  /  $SnO_2$  重量比は 0.15、pH 1.72 でコロイド色を呈する透明性の良好なゾルであった。調製した混合液を攪拌下に、95℃で 5 時間加熱処理を行い、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル 910.2 kg を得た。このゾルは  $SnO_2$  として 1.75 重量%、 $ZrO_2$  として 0.26 重量%、 $SnO_2 + ZrO_2$  として 2.01 重量%であった。

(b) 工程：B-2 で得られたアミン含有五酸化アンチモンのコロイド水溶液 102 kg ( $Sb_2O_5$  として 1.84 kg) を、攪拌下に (a) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体ゾル 910.2 kg を  $Sb_2O_5$  / ( $SnO_2 + ZrO_2$ ) の重量比として 0.1 の割合で徐々に添加混合した。

(c) 工程：20～30℃で、1 時間攪拌を行った。

(d) 工程：(c) 工程で得られた混合ゾル様スラリーを水酸基型陰イオン交換

樹脂が充填されたカラムに通液することにより、ゾル中に含まれる陰イオン（C 1<sup>-</sup>）を除去した。ついで 9 0 ~ 9 5 °C で 2 ~ 3 時間加熱熟成することで得られる変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを得た。

#### 【0 0 7 7】

（c）工程で得られた混合ゾル様スラリーを、（d）工程で水酸基型陰イオン交換樹脂が充填されたカラムに通液することにより、ゾル中に含まれる陰イオン（C 1<sup>-</sup>）を除去した。ついで 9 0 ~ 9 5 °C で 2 ~ 3 時間加熱熟成することで変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルを得た。このゾルは比重 1 . 0 1 2、粘度 3 . 0 c . p .、p H 1 0 . 7 8 で透明性の良好なゾルであった。

#### 【0 0 7 8】

得られた変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル（希薄液）を分画分子量 1 0 万の限外ろ過膜のろ過装置により濃縮し、高濃度の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを 6 9 . 5 k g を得た。このゾルは比重 1 . 2 8 4、粘度 5 . 0 c . p .、p H 1 0 . 1 9、全金属酸化物濃度 2 6 . 1 重量%で安定であった。

#### 【0 0 7 9】

上記高濃度の変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 5 0 k g をロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 3 0 °C 以下でメタノール 1 2 5 5 k g を徐々に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 3 6 . 9 k g を得た。このゾルをろ過、濃度調整することで得られた変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾルは比重 1 . 0 8 6、粘度 4 . 2 c . p .、p H 8 . 9 2（水との等重量混合物）、金属酸化物に換算した濃度は 3 0 . 3 重量%、水分 0 . 3 3 重量%であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。また、このゾルの屈折率は 1 . 9 2 であった。

#### 【0 0 8 0】

#### 【発明の効果】

本願発明はアンチモン酸アルカリ塩、アルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド、更にそれらにシリカ成分を加えた被覆物による作用で、従来の金属酸化物コロイドの種々の欠点（分散性、耐候性、長期安定性、ハードコート剤との相溶性）を改善することができ、優れた変性金属酸化物を得ることができる。本願発明の変性された酸化第二スズおよびまたは酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイドをハードコート剤成分として用いると、従来の金属酸化物ゾルを用いたときに見られる紫外線照射による黄変や、耐水性、耐湿性、相溶性の問題を克服することができる。

#### 【0081】

本願発明の目的は、耐水性及び耐候性能の良好な変性された金属酸化物のコロイド粒子の安定なゾルを提供し、プラスチックレンズ表面に施されるハードコート膜の性能向上成分として、そのハードコート用塗料に混合して用いることができるゾルを提供することにある。

#### 【0082】

本発明によって得られる表面変性された金属酸化物コロイド粒子のゾルは無色透明であって、その乾燥塗膜から算出した屈折率は約 1.75～1.92 を示し、また、結合強度、硬度のいずれも高く、耐候性、帯電防止性、耐熱性、耐摩耗性等も良好である。また、特に耐候性、耐湿性が従来のものに比べ格段に向上している。

#### 【0083】

このゾルは、pH ほぼ 2～9 において安定であり、工業製品として供給されるに十分な安定性も与えることができる。

#### 【0084】

このゾルは、そのコロイド粒子が負に帯電しているから、他の負帯電のコロイド粒子からなるゾルなどとの混和性が良好であり、例えばシリカゾル、五酸化アンチモンゾル、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤、ポリビニルアルコール等の水溶液、アニオン性又はノニオン性の樹脂エマルジョン、水ガラス、りん酸アルミニウム等の水溶液、エチルシリケートの加水分解液、γ-グリシドキシトリメトキシシラン等のシランカップリング剤又はその加水分解液などと安定に混



合し得る。

【0085】

このような性質を有する本発明のゾルは、プラスチックレンズ上にハードコート膜を形成させるための屈折率、染色性、耐薬品性、耐水性、耐湿性、耐光性、耐候性、耐摩耗性等の向上成分として特に有効であるが、その他種々の用途に用いることができる。

【0086】

このゾルを有機質の繊維、繊維製品、紙などの表面に適用することによって、これら材料の難燃性、表面滑り防止性、帯電防止性、染色性等を向上させることができる。また、これらのゾルは、セラミックファイバー、ガラスファイバー、セラミックス等の結合剤として用いることができる。更に、各種塗料、各種接着剤等に混入して用いることによって、それらの硬化塗膜の耐水性、耐薬品性、耐光性、耐候性、耐摩耗性、難燃性等を向上させることができる。その他、これらのゾルは、一般に、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料、プラスチック材料などの表面処理剤としても用いることができる。更に触媒成分としても有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プラスチックレンズの表面に施されるハードコート剤の成分、又はその他の用途に用いる安定な変性された酸化第二スズコロイドおよびまたは酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体のコロイドのゾルとその製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化第二スズ粒子または酸化第二スズ粒子と酸化ジルコニウム粒子との複合体粒子であり、これらの酸化物が重量に基づいて  $ZrO_2 : SnO_2$  として 0 : 1 ~ 0.50 : 1 の割合と 4 ~ 50 nm の粒子径を有するコロイド粒子 (A) を核としてその表面が、0.02 ~ 4.00 の  $M/Sb_2O_5$  のモル比 (ただし M はアミン分子を示す。) と 1 ~ 20 nm の粒子径を有するアルキルアミン含有  $Sb_2O_5$  コロイド粒子 (B) で被覆され、且つ (B) / (A) の重量比がそれら金属酸化物の重量比に基づいて 0.01 ~ 0.50 の割合であり、そして 4.5 ~ 60 nm の粒子径を有する変性された金属酸化物粒子を含有するゾルである。

【選択図】 なし

特願 2002-350763

出願人履歴情報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

氏 名

日産化学工業株式会社